

GRAFT COPOLYMER, PREPARATION THEREOF AND PAINT

Patent Number: JP8231656

Publication date: 1996-09-10

Inventor(s): MAMIYA TSUTOMU; AMANO TAKASHI; TAKIHARA TOMOYUKI

Applicant(s):: HITACHI CHEM CO LTD

Requested Patent: JP8231656

Application Number: JP19950038177 19950227

Priority Number(s):

IPC Classification: C08F290/12 ; C08F220/34 ; C08G18/62 ; C09D133/14 ; C09D175/04

EC Classification:

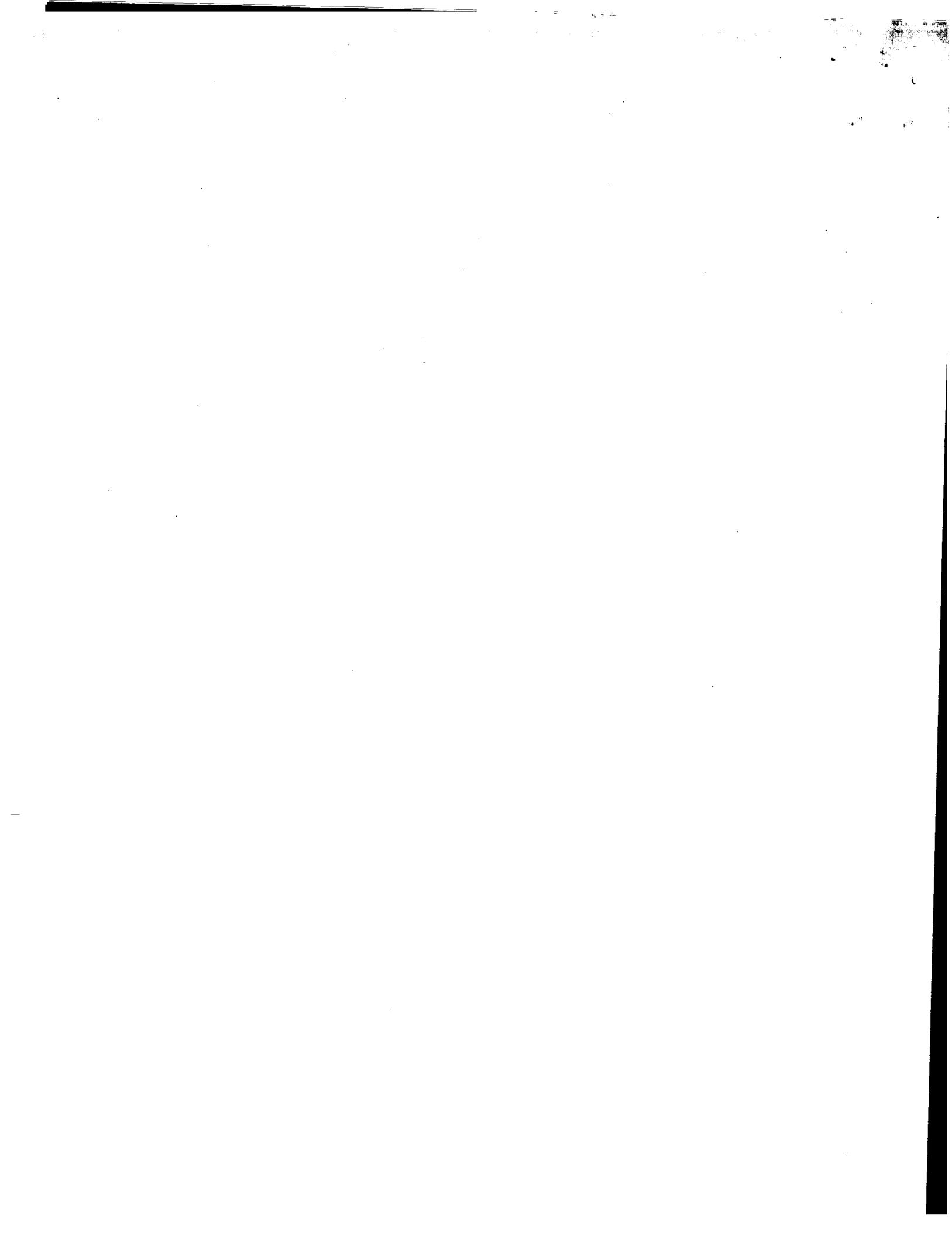
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To provide a graft copolymer useful for providing a paint which can give a coating having excellent initial gloss, weatherability, and chemical resistance and has an excellent capability for pigment dispersion and pot life.

CONSTITUTION: A monomer mixture comprising an ethylenically unsatd. monomer (b) represented by the formula (R<1>, R<2> and R<3> represent each hydrogen or a lower alkyl group and m is an integer of 1 to 10) and an ethylenically unsatd. monomer (C) having a carboxyl group is polymerized in the presence of a fluororesin (A) having a reactive double bond through a urethane bond.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08231656 A**

(43) Date of publication of application: **10 . 09 . 96**

(51) Int. Cl

**C08F290/12
C08F220/34
C08G 18/62
C09D133/14
C09D175/04**

(21) Application number: **07038177**

(22) Date of filing: **27 . 02 . 95**

(71) Applicant:

HITACHI CHEM CO LTD

(72) Inventor:

**MAMIYA TSUTOMU
AMANO TAKASHI
TAKIHARA TOMOYUKI**

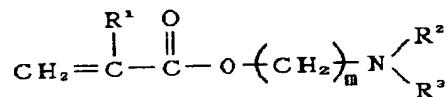
**(54) GRAFT COPOLYMER, PREPARATION THEREOF
AND PAINT**

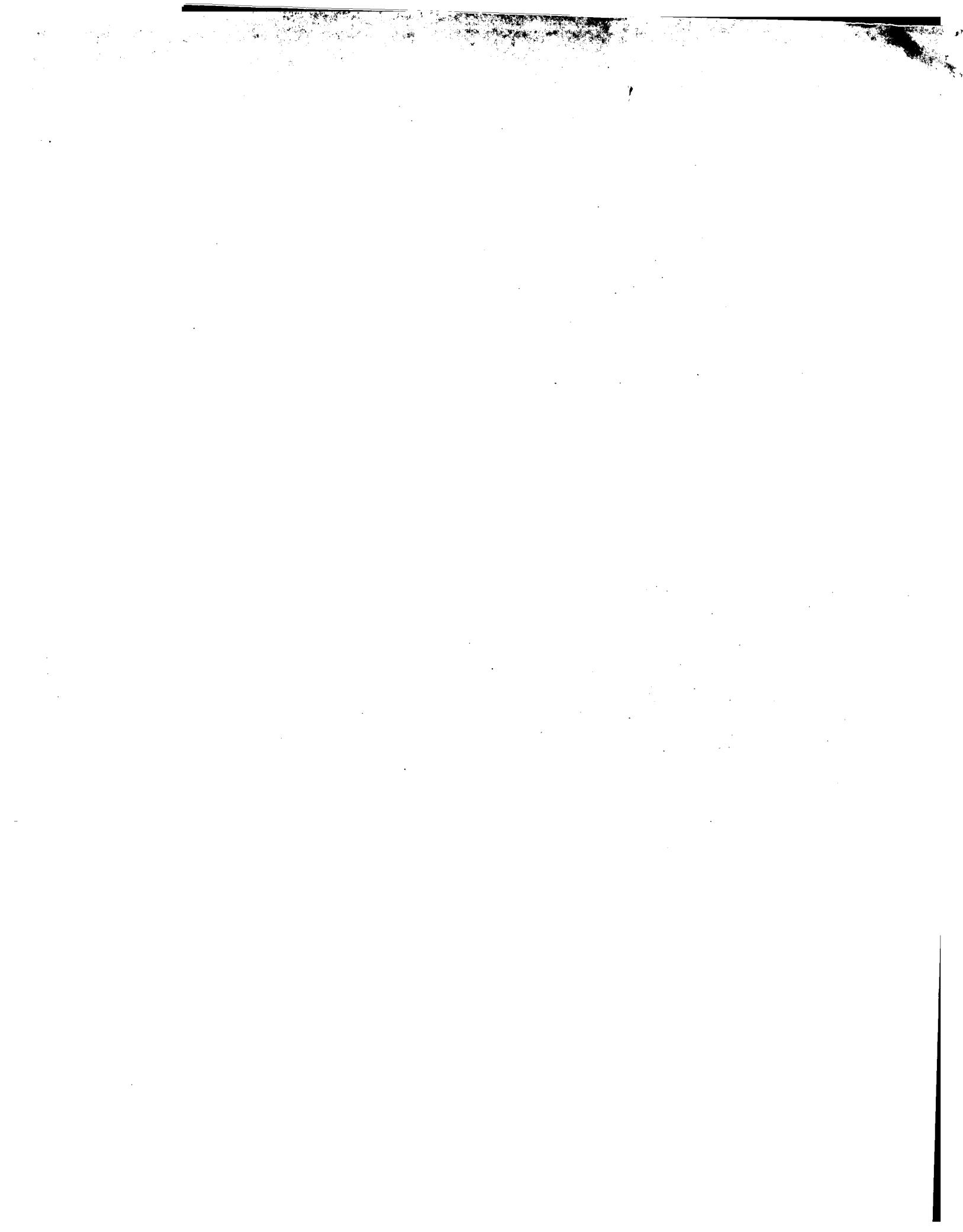
(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a graft copolymer useful for providing a paint which can give a coating having excellent initial gloss, weatherability, and chemical resistance and has an excellent capability for pigment dispersion and pot life.

CONSTITUTION: A monomer mixture comprising an ethylenically unsatd. monomer (b) represented by the formula (R¹, R² and R³ represent each hydrogen or a lower alkyl group and m is an integer of 1 to 10) and an ethylenically unsatd. monomer (C) having a carboxyl group is polymerized in the presence of a fluoro resin (A) having a reactive double bond through a urethane bond.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO





(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-231656

(43) 公開日 平成8年(1996)9月10日

(51) Int.Cl. [*]	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 F 290/12	MRX		C 08 F 290/12	MRX
220/34	MMR		220/34	MMR
C 08 G 18/62	NEN		C 08 G 18/62	NEN
C 09 D 133/14	PFY		C 09 D 133/14	PFY
175/04	PHR		175/04	PHR

審査請求 未請求 請求項の数10 OL (全9頁)

(21) 出願番号 特願平7-38177

(22) 出願日 平成7年(1995)2月27日

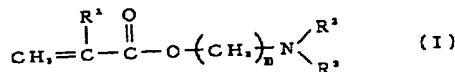
(71) 出願人 000004455
日立化成工業株式会社
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(72) 発明者 間宮 勉
茨城県鹿島郡波崎町大字砂山五番巷 日立
化成工業株式会社鹿島工場内
(72) 発明者 天野 高志
茨城県鹿島郡波崎町大字砂山五番巷 日立
化成工業株式会社鹿島工場内
(72) 発明者 滝原 知之
茨城県鹿島郡波崎町大字砂山五番巷 日立
化成工業株式会社鹿島工場内
(74) 代理人 弁理士 若林 邦彦

(54) 【発明の名称】 グラフト共重合体、その製造法及び塗料

(57) 【要約】

【構成】 ウレタン結合を介して反応性の二重結合を有するフッ素含有樹脂(A)の存在下に、一般式(I)

【化1】



(但し、式中、R¹、R²及びR³は水素又は低級アルキル基を示し、mは1~10の整数を示す)で表されるエチレン性不飽和单量体(B)及びカルボキシル基を有するエチレン性不飽和单量体(C)を含む单量体混合物を重合することを特徴とするグラフト共重合体の製造法、この製造法により得られるグラフト共重合体及びこのグラフト共重合体を用いた塗料。

【効果】 樹脂の外観、顔料分散性及びポットライフに優れた塗料が得られ、この塗料を用いると初期光沢、耐候性及び耐薬品性に優れた塗膜が得られる。

ト共重合体、その製造法及びそのグラフト共重合体を含有してなる塗料に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、塗料業界でも省資源、省エネルギーという観点から塗膜のメンテナンスフリー、即ち、高耐候性である塗料が強く要望されている。高耐候性塗料とするためには、高耐候性の顔料と共に高耐候性の樹脂が必要である。近年、フルオロオレフィン、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、アルキルビニルエーテル及びシクロヘキシリビニルエーテルを必須成分とする、溶剤可溶型フッ素含有共重合体が用いられている。従来の四フッ化エチレンを主成分とする樹脂に比べ、溶剤に可溶ということで、塗装作業性が良好であるため、常温硬化可能な塗料用樹脂として使用されている。これは、従来のアクリル樹脂に比べ、耐候性は良好であるものの、顔料分散性、初期光沢等に劣るという問題があった。

10

【0003】このような問題を改良するために、水酸基含有フッ素重合体に反応性炭素-炭素二重結合を導入し、その存在下にエチレン性不飽和单量体を重合させてグラフト共重合体を製造する方法（特公昭59-46964公報）や、水酸基含有フッ素重合体にイソシアナート基含有不飽和化合物を反応させて不飽和基を導入し、次いでエチレン性不飽和单量体を重合してグラフト共重合体を製造する方法（特開平6-199937公報）等が知られている。これら的方法は顔料分散性や初期光沢の改良には効果があるが、より顔料分散性を向上させるためにカルボキシル基を有する单量体を共重合したり、水酸基含有フッ素重合体に不飽和カルボン酸を反応させると、イソシアネート系硬化剤を使用して常温硬化させの場合に塗料のポットライフが短くなり塗装作業性が極端に低下する問題がある。

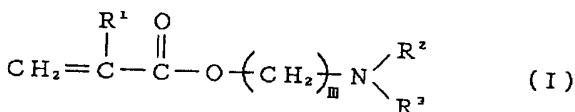
20

【0004】
【発明が解決しようとする課題】本発明は、以上の課題を解決するものであり、耐候性及び顔料分散性に優れ、且つ塗装作業性に優れた塗料に適したグラフト共重合体、その製造法及び塗料を提供するものである。

30

【0005】
【課題を解決するための手段】本発明は、ウレタン結合を介して反応性の二重結合を有するフッ素含有樹脂（A）の存在下に、一般式（I）

【化2】



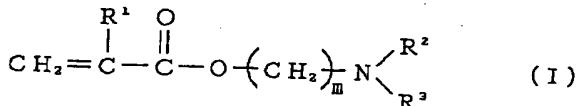
40

（但し、式中、R¹、R²及びR³は水素又は低級アルキル基を示し、mは1～10の整数を示す）で表されるエチレン性不飽和单量体（B）及びカルボキシル基を有するエチレン性不飽和单量体（C）を含む单量体混合物を重合することを特徴とするグラフト共重合体の製造法、

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ウレタン結合を介して反応性の二重結合を有するフッ素含有樹脂（A）の存在下に、一般式（I）

【化1】



（但し、式中、R¹、R²及びR³は水素又は低級アルキル基を示し、mは1～10の整数を示す）で表されるエチレン性不飽和单量体（B）及びカルボキシル基を有するエチレン性不飽和单量体（C）を含む单量体混合物を重合することを特徴とするグラフト共重合体の製造法。

【請求項2】 フッ素含有樹脂（A）が、水酸基を有するフッ素含有共重合体、イソシアナート基を2個以上有する多価イソシアネート化合物及び水酸基を有するエチレン性不飽和单量体を反応させて得られるものである請求項1記載のグラフト共重合体の製造法。

【請求項3】 フッ素含有樹脂（A）が、水酸基を有するフッ素含有共重合体及びイソシアナート基を有するエチレン性不飽和单量体を反応させて得られるものである請求項1記載のグラフト共重合体の製造法。

【請求項4】 フッ素含有樹脂（A）10～90重量%の存在下に、一般式（I）で表わされるエチレン性不飽和单量体（B）0.01～10重量%、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和单量体（C）0.01～10重量%及びその他のエチレン性不飽和单量体（D）0～89.98重量%からなる单量体混合物を重合するものである請求項1、2又は3記載のグラフト共重合体の製造法。

【請求項5】 フッ素含有樹脂（A）の反応性の二重結合の量が、樹脂（A）100g当たり0.001～0.025モルである請求項1、-2、-3又は4記載のグラフト共重合体の製造法。

【請求項6】 水酸基を有するフッ素含有共重合体が、水酸基価0.57～250、フッ素含有率が1～60重量%のものである請求項2又は3記載のグラフト共重合体の製造法。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載の製造法により得られるグラフト共重合体。

【請求項8】 請求項7記載のグラフト共重合体を含有してなる塗料。

【請求項9】 さらに硬化剤を組み合わせてなる請求項8記載の塗料。

【請求項10】 硬化剤がイソシアネートプレポリマーである請求項9記載の塗料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、塗料等に有用なグラフ

50

(3)

4

3

この製造法により得られるグラフト共重合体並びにこの
グラフト共重合体を含有する塗料に関する。

【0006】フッ素含有樹脂（A）は、例えば、水酸基を有するフッ素含有共重合体、イソシアナト基を2個以上有する多価イソシアネート化合物及び水酸基を有するエチレン性不飽和单量体を反応させることにより製造することができる。この方法においては、多価イソシアネート化合物と水酸基を有するエチレン性不飽和单量体を反応させてウレタン結合を有するイソシアナト基含有重合性付加物を作製し、その後、水酸基を有するフッ素含有共重合体を反応させるのが好ましい。ここで、多価イソシアネート化合物としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、リジンジソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、イソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネート、メチルシト、シクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソプロピリデンビスクロヘキサンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートのピウレット体、イソシアヌレート2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、メチルシト、シクロヘキシルメタンジイソシアネート等の2個環を含むイソシアナト基を有する化合物であれば特に制限はない。好ましいものは、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート等のような反応性の異なるイソシアナト基を有するイソシアネート化合物である。

【0007】また、水酸基を有するエチレン性不飽和单量体としては、水酸基を1個有するものが好ましく、例えば、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸-2-ヒドロキシルプロピル、アクリル酸-2-ヒドロキシルブチル等のアクリル酸ヒドロキシルアルキルエステル、メタクリル酸-2-ヒドロキシルエチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシルプロピル、メタクリル酸-2-ヒドロキシルブチル等のメタクリル酸ヒドロキシルアルキルエテル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド等がある。上記多価イソシアネート化合物と水酸基を有するエチレン性不飽和单量体は、前者のイソシアナト基/後者の水酸基が当量比で1.0/0.5~1.0/0.7になるように配合し、反応させるのが好ましい。ここで未反応の、水酸基を有するエチレン性不飽和单量体が残ってもよい。

【0008】反応温度は、通常0~150°C、好ましくは40~100°Cであり、反応に際しジブチル錫ジラウレート等のウレタン反応触媒を使用してもよい。また、反応に際し、ビス(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-エチルフェニル)メタン、ハイドロキノン等の重合禁止剤を存在させてもよい。反応は適当な有機溶剤中で行うのが好ましい。有機溶剤としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート等がある。こうしてウレタ

ン結合を有するイソシアナト基含有重合性付加物が得られる。

【0009】フッ素含有樹脂（A）は、水酸基を有するフッ素含有共重合体と上記ウレタン結合を有するイソシアナト基含有重合性付加物を反応させて得ることができる。反応温度は、通常20~150°C、好ましくは40~100°Cであり、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下又は気流下に行うのが好ましい。反応時間は、30分~50時間が好ましい。反応に際し、上記ウレタン反応触媒、重合禁止剤等を存在させてもよい。また、反応は上記有機溶剤中で行うのが好ましい。なお、この反応は、得られるフッ素含有樹脂100g当たり、反応性の二重結合が0.001~0.025モルになるようにするのが好ましい。

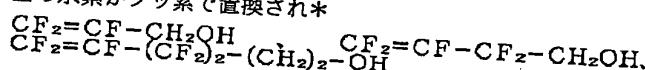
【0010】また、フッ素含有樹脂（A）は、水酸基を有するフッ素含有共重合体とイソシアナト基を有するエチレン性不飽和单量体を反応させて得ることができる。反応については、上記と同様に行われる。イソシアナト基を有するエチレン性不飽和单量体としては、イソシアナトメチルアクリレート、イソシアナトエチルアクリレート、イソシアナトブチルアクリレート等のイソシアナトアルキルアクリレート、イソシアナトメチルメタクリレート、イソシアナトエチルメタクリレート、イソシアナトブチルメタクリレート等のイソシアナトアルキルメタクリレート等がある。

【0011】フッ素含有樹脂（A）に使用する、前記水酸基を有するフッ素含有共重合体は、水酸基価が好ましくは0.57~250、より好ましくは3~120のものである。水酸基価が0.57未満であると二重結合の導入が不充分になる傾向にあり、一方250を超えると溶剤に溶解したときに濁りが発生し、塗膜の耐水性が低下やすくなる傾向にある。また、この共重合体はフッ素含有率が1~60重量%のものが顔料分散性等の点から好ましい。

【0012】前記水酸基を有するフッ素含有共重合体としては、フルオロオレフィン、ヒドロキシルアルキルビニルエーテル並びにアルキルビニルエーテル及び/又はシクロアルキルビニルエーテルを含む单量体混合物から得られる共重合体が挙げられる。フルオロオレフィンとしては、例えばモノフルオロエチレン、ジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、1,1-ビス(トリフルオロメチル)エチレン等のフルオロエチレンなどが挙げられる。また、ヒドロキシルアルキルビニルエーテルとしては、例えばヒドロキシルエチルビニルエーテル、ヒドロキシルプロピルビニルエーテル、ヒドロキシルブチルビニルエーテル、ヒドロキシルヘキシルビニルエーテル等及びこれらのアルキル基又はビニル基の水素をフッ素で置換したものなどが挙げられる。

50 また、アルキルビニルエーテル及びシクロアルキルビニ

*たヒドロキシアルキルビニルエーテルとしては、例え
ば、
【化3】



ルエーテルとしては、例えばシクロヘキシリルビニルエーテル等が挙げられる。

【0013】ヒドロキシアルキルビニルエーテルのうち、アルキル基又はビニル基の水素がフッ素で置換され*

等が挙げられる。水酸基を有するフッ素含有共重合体は、その他の成分として、エチレン、プロピレン、イソブチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、n-酪酸ビニル、メタクリル酸メチル、マレイン酸、フマル酸、アクリル酸、メタクリル酸等の不飽和酸、カルボキシエチルビニルエーテル、カルボキシプロピルビニルエーテル等のカルボキシアルキルビニルエーテル、それらのフッ素置換化合物、カルボキシアルキルオキシアリルビニルエーテル、そのフッ素置換化合物等のカルボキシル基を有するエチレン性不飽和单量体などを共重合成分として含んでいてもよい。

【0014】水酸基を有するフッ素含有共重合体において、フルオロオレフィンは構成成分として40~60モル%含まれるのが好ましく、ヒドロキシアルキルビニルエーテルは共重合体の水酸基価が0.57~2.50となるように含まれるのが好ましく、3~1.20となるように含まれるのがより好ましい。ここで、フルオロオレフィンが40モル%未満であると、耐候性改善の効果が低下しやすくなる傾向にあり、また、60モル%を超えると製造が困難になる傾向にある。また、水酸基価が0.57未満では二重結合の導入が不充分になる傾向があり、2.50を超えるとヒドロキシアルキルビニルエーテルの使用量が増えるため有機溶剤への溶解性が限られる傾向にある。有機溶剤への溶解性の点では、ヒドロキシアルキルビニルエーテルは、共重合体中に構成成分として15モル%以下であるのが好ましい。

【0015】また、シクロアルキルビニルエーテル及びアルキルビニルエーテルは、前記フッ素含有共重合体中に合わせて5~60モル%になるように使用するのが好ましい。シクロアルキルビニルエーテル及びアルキルビニルエーテルが5モル%未満であると上記の共重合体が有機溶剤に溶解しにくくなる傾向があり、60モル%を超えるとフルオロオレフィン又はヒドロキシアルキルビニルエーテルの使用量が低下して耐候性等の効果が低下する傾向にある。また、シクロアルキルビニルエーテル及びアルキルビニルエーテルは、それぞれが該共重合体中に5~45モル%になるように使用するのが特性上さらに好ましい。前記その他の成分は、該共重合体中に30モル%以下で使用されるのが好ましい。その他の成分のうち、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和单量体は、共重合体の酸価が0~2.0、さらには1.0~1.0になるように含まれるのが好ましい。ここで、酸価が2.0を超えると有機溶剤への溶解性が限られる傾向にある。

10

20

30

40

50

【0016】以上により得られるフッ素含有樹脂(A)は、100g当たり反応性の二重結合を0.001~0.025モル有するように調整するのが好ましく、0.002~0.015モル有するように調製するのがより好ましい。0.001モル未満では、単量体混合物を重合させる際にグラフト重合が困難となる傾向があり、0.025モルを超えると重合させる際にゲル化が起こりやすくなる傾向にある。前記反応性の二重結合は、フッ素含有樹脂(A)中にウレタン結合を介して存在していることが必要である。これにより、本発明で得られるグラフト共重合体は、透明性及び顔料分散性に優れるものとなる。

【0017】また、フッ素含有樹脂(A)は、重量平均分子量が1,000~200,000であるのが好ましく、10,000~100,000であるのがより好ましい。この分子量が1,000未満であると耐候性及び耐薬品性が低下する傾向があり、200,000を超えると単量体混合物を重合させる際にゲル化しやすくなる傾向がある。なお、本発明における重量平均分子量とは、ゲルバーミエーションクロマトグラフィー法によつて測定し、標準ポリスチレン検量線を用いて求めた値である。

【0018】前記一般式(I)で表されるエチレン性不饱和单量体(B)は、アミノ基を分子内に含むものである。一般式(I)で表される单量体としては、アミノエチルアクリレート、N-メチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジプロピルアミノエチルアクリレート、アミノプロピルアクリレート、N-メチルアミノプロピルアクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリレート、N,N-ジエチルアミノプロピルアクリレート、N,N-メチルエチルアミノプロピルアクリレート、N,N-ジプロピルアミノプロピルアクリレート、アミノヘキシルアクリレート、N-メチルアミノヘキシルアクリレート、N,N-ジメチルアミノヘキシルアクリレート、N,N-メチルエチルアミノヘキシルアクリレート、N,N-ジプロピルアミノヘキシルアクリレート、アミノヘキシルアクリレート、N-メチルアミノヘキシルアクリレート、N,N-ジメチルアミノヘキシルアクリレート、N,N-メチルエチルアミノヘキシルアクリレート、N,N-ジプロピルアミノヘキシルアクリレート、アミノヘキシルアクリレート、N-メチルアミノヘキシルアクリレート、N,N-ジメチルアミノヘキシルアクリレート、N,N-メチルエチルアミノヘキシルアクリレート、N,N-ジプロピルアミ

ノヘキシルアクリレート等のアミノ基含有アクリレート、アミノエチルメタクリレート、N-メチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N,N-メチルエチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジプロピルアミノエチルメタクリレート、アミノプロピルメタクリレート、N-メチルアミノプロピルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリレート、N,N-ジエチルアミノプロピルメタクリレート、N,N-メチルエチルアミノプロピルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノヘキシルメタクリレート、N-メチルアミノヘキシルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノヘキシルメタクリレート、N,N-ジエチルアミノヘキシルメタクリレート、N,N-メチルエチルアミノヘキシルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノヘキシルメタクリレート、N,N-ジエチルアミノヘキシルメタクリレート、N,N-メチルエチルアミノヘキシルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノヘキシルメタクリレート、N,N-ジエチルアミノヘキシルメタクリレート等のアミノ基含有メタクリレートなどが挙げられる。

【0019】これらのうち好ましいものとしては、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート及びN,N-ジメチルアミノエチルメタクリレートが挙げられる。グラフト共重合体の製造に際し、(B)成分の使用量は、(A)、(B)、(C)及び(D)の総量に対して0.01～1.0重量%が好ましく、0.1～5重量%がより好ましく、0.1～3重量%が特に好ましい。0.01重量%未満ではポットライフの延長の効果が低下する傾向にあり、1.0重量%を超えると塗膜の耐水性が低下する傾向がある。

【0020】カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体(C)としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸モノアルキルエステル等の α , β -不飽和カルボン酸などが挙げられる。(C)成分の使用量は、(A)、(B)、(C)及び(D)成分の総量に対して0.01～1.0重量%が好ましく、0.1～5重量%がより好ましく、0.1～3重量%が特に好ましい。0.01重量%未満では顔料分散性が低下する傾向にあり、1.0重量%を超えると塗料のポットライフが短くなり塗装困難となる傾向にある。

【0021】他のエチレン性不飽和単量体(D)は、任意成分であり必要に応じて使用される。(D)成分としてはアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、ア

リル酸セチル、アクリル酸ドデシル等のアクリル酸アルキルエステル、同様のメタクリル酸アルキルエステル、スチレン若しくはビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン等の置換スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニル、酢酸ビニル、マレイン酸ジアルキルエステル等を使用することができ、さらにアクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸2-ヒドロキシブチル等のアクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、メタクリル酸の同様のヒドロキシアルキルエステル、グリセリン、トリメチロールプロパン等の多価アルコールのモノアクリル酸エステル又はモノメタクリル酸エステル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド又はそのアルキルエーテル化合物等の水酸基を有する重合性单量体などを用いることができる。また、必要に応じて、アクリルアミド、メタクリルアミド等の不飽和アミド、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート等のオキシラン基を有する重合性单量体などを用いることができる。(D)成分は、(A)、(B)、(C)及び(D)成分の総量に対して0～8.98重量%とするのが、他の成分を前記の好ましい範囲で用いることができるので好ましい。なお、不飽和アミド及び/又はオキシラン基を有する重合性单量体は、多すぎると塗膜の耐水性が低下したり、反応溶剤が限定されたりする傾向が生じるため、(A)、(B)、(C)及び(D)成分の総量に対して3.0重量%以下で使用するのが好ましい。

【0022】本発明のグラフト共重合体は、上記(A)成分の存在下に(B)及び(C)成分並びに必要に応じて(D)成分を配合し重合させて得られる。ここで(A)成分を好ましくは1.0～9.0重量%、より好ましくは3.0～8.0重量%、(B)成分、(C)成分及び(D)成分の合計(以下、「(BCD)成分」と略す)を好ましくは9.0～1.0重量%、より好ましくは2.0～7.0重量%配合する。ここで(A)成分と(BCD)成分の比が、(A)成分/(BCD)成分(重量比)で、1.0/9.0未満になると、塗膜の耐候性、耐薬品性等が低下する傾向にあり、9.0/1.0を超えると、初期光沢、顔料の分散性、乾燥性、他の樹脂との相溶性等が低下する傾向にある。

【0023】(A)成分の存在下での(BCD)成分の重合は、必要に応じてトルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸セロソルブ、ブチルセロソルブ、1-ブタノール、2-ブタノール、1-プロパノール、2-ブロパノール等の有機溶剤を反応溶媒とすることができます。重合触媒として、ベンゾイルバーオキシド、ラウロイルバーオキシド、ビス-3,5,5-トリメチルヘキサノールバーオキシド、t-ブチルクミルバーオキシド、ジ-t-ブチルバーオキシド、1,1-ジ-t-ブチルバーオキシ-3,3,5

—トリメチルシクロヘキサン、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-t-ブチルパーオキシトリメチルアジペート、クメンヒドロパーオキシド、t-ブチルヒドロパーオキシド等の有機過酸価物、アゾビスイソブチロニトリル、ジメチルアゾジイソブチレート等のアゾ系化合物があり、これらの一一種又は二種以上が使用でき、この使用量は、好ましくは全単量体に対して0.1~10重量%、より好ましくは0.2~4重量%であり、反応条件は50~200°Cで1~10時間加熱させること等により行うことができる。前記重合触媒は、重合温度、目的とする分子量及び分子量分布を得るために、また重合の完結、即ち残存モノマー減少のために、適宜選択される。

【0024】本発明により得られるグラフト共重合体は、本発明の塗料の成分として使用される。本発明により得られるグラフト共重合体は、有機溶剤に溶解させてラッカー塗料とすることができる。また、アクリル樹脂塗料の硬化剤として知られている硬化剤、例えばメラミン樹脂、イソシアネートプレポリマー等と適宜組み合わせて硬化系塗料とすることができる。特に本発明のグラフト共重合体は、イソシアネートプレポリマーと組み合わせた場合、塗料のポットライフが延長されるので好ましい。その場合に硬化塗膜の性能を左右する因子としてグラフト共重合体の水酸基価がある。水酸基価は、前記(A)成分の水酸基価とその使用量及び前記(D)成分のうち水酸基を有する重合性单量体の使用量により調整できる。

【0025】塗料として使用する場合、必要に応じてチタン白、カドミウムイエロー、カーボンブラック等の無機顔料、フタロシアニン系、アゾ系等の有機顔料などを添加することができる。また必要に応じて、酸化防止剤、顔料分散剤、紫外線吸収剤等の添加剤を使用してもよい。このような顔料は、予め、グラフト共重合体と良く混練して使用するのが好ましい。以上のようにして得られる塗料は、特に、木材、金属、スレート、瓦、自動車等の耐候性を必要とされるものの塗装に適している。塗料に使用される有機溶剤としては、前記反応溶媒として使用しうるもののが使用できる。この場合、樹脂固形分は、用途により適宜選択されるが、20~50重量%であるのが好ましい。

【0026】

【実施例】次に、実施例により本発明を詳述する。なお、例中「部」及び「%」は、それぞれ「重量部」及び「重量%」を意味する。

合成例1

2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート210部、メチルエチルケトン110.6部、ジブチル錫ジラウレート0.166部及びビス(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-エチルフェニル)メタン

(重合禁止剤)0.332部を温度計、攪拌機、窒素ガス吹き込み管及び環流冷却器を備えたフラスコに仕込み、60°Cに加熱し、次いでアクリル酸2-ヒドロキシエチル121.8部を3時間かけて均一に滴下した後、同温度で2時間反応させ、イソシアナト基を有する重合性付加物を合成した。得られた溶液は、加熱残分70%であり、この重合性付加物のイソシアナト基含有量は9%であった。

【0027】合成例2

水酸基を有するフッ素含有共重合体としてルミフロンLF-400(商品名、旭硝子(株)製、水酸基価47、酸価5、フッ素含有率約27%、重量平均分子量約80,000(ゲルバーミエーションクロマトグラフィー分析:標準ポリスチレン換算)、トリフルオロエチレン及びヒドロキシアルキルビニルエーテルを含む単量体から得られた共重合体でありトリフルオロエチレンは約50モル%含まれる)のキシレン溶液(加熱残分50%、比重1.4(g/cc)、粘度約800cps(常温))100部、合成例1で得たイソシアナト基を有する重合性付加物の溶液0.67部及びキシレン0.33部を温度計、攪拌機及び環流冷却器を備えたフラスコに仕込み、80°Cで1時間反応させて、反応性二重結合を樹脂100g中に0.003モル有するフッ素含有樹脂溶液(加熱残分50%)を得た。この樹脂溶液は水酸基価23であった。

【0028】合成例3

水酸基を有するフッ素含有共重合体としてルミフロンLF-200(商品名、旭硝子(株)製、フッ素含有率28%、水酸基価53、酸価0、重量平均分子量40,000(ゲルバーミエーションクロマトグラフィー分析:標準ポリスチレン換算)、クロロトリフルオロエチレン及びヒドロキシアルキルビニルエーテルの共重合体)のキシレン溶液(加熱残分60%、比重1.13(g/cc)、粘度約2500cps(常温))83部、合成例1で得たイソシアナト基を有する重合性付加物の溶液0.67部及びキシレン0.16部を合成例2と同様に反応させて、反応性二重結合を樹脂100g中に0.003モル有するフッ素含有樹脂溶液(キシレンで加熱残分50%に調整)を得た。この樹脂溶液は水酸基価26であった。

【0029】実施例1~6及び比較例1~4

表1及び表2に示す配合物を温度計、攪拌機、窒素ガス吹き込み管及び環流冷却器を備えたフラスコに仕込み、攪拌しつつ窒素気流下に100°Cで6時間加熱し、次いで、過酸化ベンゾイル0.5部を添加した後、110°Cで2時間加熱反応させ、共重合体を得た。その後キシレンを加え、適当な加熱残分に調整した。得られた共重合体の溶液の加熱残分、酸価及び水酸基価を表1及び表2に示す。

【0030】

【表1】

表 1

項目 No.	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
配 合 (重 量 部)	合成例 2 で得た樹脂溶液 (固形分)	30 (固形分)	50 (固形分)	80 (固形分)	—	—
	合成例 3 で得た樹脂溶液	—	—	—	50 (固形分)	50 (固形分)
	メタクリル酸 N,N-ジメチルアミノエチル	1.0	0.7	0.5	0.7	0.5
	メタクリル酸	2.0	2.0	1.5	2.0	0.5
	メタクリル酸メチル	30.0	20.0	8.0	10.0	5.0
	メタクリル酸ブチル	29.4	21.9	7.8	20.7	22.4
	ステレン	—	—	—	10.0	15.0
	メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル	7.6	5.4	2.2	6.6	6.6
	アソビスイソブチロニトリル(重合触媒)	1.28	0.8	0.32	0.8	0.8
特 性	キシレン(溶剤)	50	50	50	50	50
	加熱残分 (%)	40.2	39.8	40.1	40.2	39.9
	酸 値	5.8	6.1	4.3	5.2	1.3
	水酸基 値	19	19	19	25	25

【0031】

20【表2】

表 2

項目 No.	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
配 合 (重 量 部)	合成例 2 で得た樹脂溶液 (固形分)	50 (固形分)	50 (固形分)	5 (固形分)
	合成例 3 で得た樹脂溶液	—	—	—
	メタクリル酸 N,N-ジメチルアミノエチル	—	0.7	1.0
	メタクリル酸	2.0	—	2.0
	メタクリル酸メチル	20.0	20.0	37.0
	メタクリル酸ブチル	22.6	23.9	44.0
	ステレン	—	—	—
	メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル	5.4	5.4	11.0
	アソビスイソブチロニトリル(重合触媒)	0.8	0.8	1.52
特 性	キシレン(溶剤)	50	50	50
	加熱残分 (%)	40.0	40.1	40.1
	酸 値	6.1	1.0	6.1
	水酸基 値	19	19	20

【0033】評価

実施例 1 ~ 6 及び比較例 1 ~ 4 で得られた共重合体の溶液、合成例 2 で使用した水酸基を有するフッ素含有共重合体のキシレン溶液(比較例 5 とする)及び合成例 3 で使用した水酸基を有するフッ素含有共重合体のキシレン溶液(比較例 6 とする)を使用してイソシアネート硬化系塗料を製造し、試験を行った。共重合体の水酸基と硬化剤であるコロネート EH(イソシアネートプレポリマー、日本ポリウレタン(株)製)のイソシアナト基が当モルになるように配合した。ポンデライト #144 処理鋼板(日本テストパネル社製)バーコータ #60 で膜厚が

40 30 μm になるように塗布し、室温で 1 週間放置乾燥し、その塗膜性能を評価した。また、実施例 2 で合成した共重合体の溶液をイソシアネート硬化剤を配合せずに塗布したものと比較例 7 とし同様に試験した。結果を表 3 及び表 4 に示す。

【0034】試験条件

(1) 樹脂外観

① 液状状態

300cc のガラスピーカーにグラフト共重合体を取り、23°C における樹脂溶液の状態(透明性)を目視で観察し、下記の基準で評価した。

○…透明である

×…濁っている

②フィルム状態

各溶液をガラス板に流し塗りして、20分間セッティングした後、108°Cで3時間乾燥し、23°Cにおける樹脂フィルムの状態（透明性）を目視で観察し、下記の基準で評価した。

○…透明である

×…濁っている

【0035】(2) 初期光沢

作製した試験板の初期光沢（60度鏡面反射率）を光沢計で測定した。

(3) 促進耐候性

作製した試験板をQ-UV促進耐候性試験機（米国、Q-Panels社製）を使用し、50°Cで4時間—結露50°Cで4時間のサイクル条件下に表3に示した所定時間紫外線に暴露した後、60度鏡面反射率を測定し、以下の式で光沢保持率を求めた。

【数1】

$$\text{光沢保持率} = \frac{\text{紫外線照射後の光沢}}{\text{初期光沢}} \times 100$$

10 20

*

表 3

評価項目		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
樹脂外観	溶 液 状 態	○	○	○	○	○	○
	フィルム状態	○	○	○	○	○	○
初期光沢	60度鏡面反射率 (%)	88	85	83	91	92	82
促進耐候性	1,000時間後の光沢保持率(%)	96	98	100	98	99	99
	2,000時間後の光沢保持率(%)	96	97	99	96	98	99
	3,000時間後の光沢保持率(%)	93	95	97	96	97	97
	4,000時間後の光沢保持率(%)	90	93	95	93	93	95
顔料分散性	カーボンブラック	○	○	○	○	○	○
	シアニンブルー	○	○	○	○	○	○
	弁柄	○	○	○	○	○	○
耐薬品性 (耐酸性)	塗膜の状態（目視）	○	○	○	○	○	○
ポットライフ	塗料が流動しなくなる時間(h)	12	12	12	12	12	12

【0038】

* (4) 顔料分散性

各溶液100部（固形分）とカーボンブラック3部を混合し、三本ロールで混練して、粒ゲージで粒径が5μm以下になるまで混練した。続いて、調整した塗料を室温で7日間静置し、顔料の分離（沈降性）性を調べた。顔料分散性については、下記の基準で評価した。

○…分離がない

△…若干分離がみられる

×…明確に分離している

【0036】(5) 耐薬品性（耐酸性）

作製した試験板を5%硫酸に浸漬し、240時間放置し、塗膜外観（ふくれ、艶消え）を目視観察した。耐薬品性については、下記の基準で評価した。

○…塗膜に異常なし

×…塗膜に異常発生

(6) ポットライフ

試験板作製に使用した塗料約15gを30ccのガラス瓶に密封し、室温で塗料が流動しなくなるまでの時間を測定した。

【0037】

【表3】

*

表 4

評価項目		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
樹脂外観	溶液状態	○	○	○	○	○	○	○
	フィルム状態	○	○	○	○	○	○	○
初期光沢	60度鏡面反射率 (%)	-	85	89	85	82	80	85
促進耐候性	1,000時間後の光沢保持率(%)	-	98	100	98	99	99	99
	2,000時間後の光沢保持率(%)	-	97	99	97	98	99	90
	3,000時間後の光沢保持率(%)	-	90	65	85	97	97	66
	4,000時間後の光沢保持率(%)	-	89	65	80	93	95	60
顔料分散性	カーボンブラック	-	○	○	○	×	×	○
	シアニンブルー	-	△	○	○	×	×	○
	弁柄	-	△	○	○	×	×	○
耐薬品性 (耐酸性)	塗膜の状態(目視)	-	○	○	○	○	○	○
ポットライフ	塗料が流動しなくなる時間(h)	-	12	12	1未満	12	12	12より長い

【0039】

【発明の効果】請求項1における製造法により得られるグラフト共重合体を用いると、樹脂の外観、顔料分散性及びポットライフに優れた塗料が得られ、この塗料を用いると初期光沢、耐候性及び耐薬品性に優れた塗膜が得られる。請求項2における製造法は、請求項1における製造法の効果を奏し、特に耐候性に優れたグラフト共重合体が得られる。請求項3における製造法は、請求項1における製造法の効果を奏し、特に耐候性に優れたグラフト共重合体が得られる。請求項4における製造法は、請求項1における製造法の効果を奏し、特にそれらの効果のバランスに優れる。請求項5における製造法は、請求項1における製造法の効果を奏し、特に透明性及び顔料分散性に優れたグラフト共重合体を得ることができ

る。請求項6における製造法は、請求項1における製造法の効果を奏し、特に塗膜の耐水性及び顔料分散性に優れたグラフト共重合体を得ることができる。請求項7におけるグラフト共重合体は、樹脂の外観、顔料分散性及びポットライフに優れた塗料が得られ、この塗料を用いると初期光沢、耐候性及び耐薬品性に優れた塗膜が得られる。請求項8における塗料は、樹脂の外観、顔料分散性及びポットライフに優れた塗料であり、この塗料を用いると初期光沢、耐候性及び耐薬品性に優れた塗膜が得られる。請求項9における塗料は、請求項8における塗料の効果を奏する硬化系塗料である。請求項10における塗料は、請求項9における塗料の効果を奏し、さらにポットライフが延長される。

